

新材料技术

聚多巴胺在结构显色领域的研究及应用进展

王淑珍, 田婕慧, 陈永利, 刘文霞
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 综述聚多巴胺在结构显色领域的应用及国内外的研究进展, 为进一步研究结构显色功能材料在印刷颜料、显示、隐身、防伪、智能材料以及显色传感器等领域的应用提供理论依据。**方法** 总结国内外聚多巴胺应用于结构色材料的研究现状, 简单介绍聚多巴胺的反应机理、性能特征以及提纯方法, 并重点分析该材料在结构显色领域的应用和进展, 以及对聚多巴胺在结构色材料的应用方面所面临的挑战和发展趋势加以总结。**结论** 将聚多巴胺与晶体材料结合, 可制备出具有高饱和度、各向同性以及绿色环保的结构色材料, 在印刷、包装、传感等相关领域具有非常大的潜在应用价值, 为未来结构显色领域的研究提供了新思路。

关键词: 聚多巴胺; 结构色; 低角度依赖性

中图分类号: TB34; O756 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)03-0121-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.018

Research and Application Progress of Polydopamine in the Field of Structural Color

WANG Shu-zhen, TIAN Jie-hui, CHEN Yong-li, LIU Wen-xia
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to review the application of polydopamine in the field of structural color rendering and its research progress at home and abroad, and provide theoretical basis for further research on the application of structural color rendering functional materials in the fields of printing pigments, display, stealth, anti-counterfeiting, intelligent materials and color sensor. The research status of polydopamine in structural coloring materials at home and abroad was summed up, the reaction mechanism, performance characteristics and purification methods of polydopamine were briefly introduced, and the application and progress of the material in the field of structural color rendering were emphatically analyzed, as well as the challenges and development trends of polydopamine in the application of structural color rendering materials were summarized. By combining polydopamine with crystal materials, the structural color materials with high saturation, isotropy and environmental protection are prepared, which have great potential application value in printing, packaging, sensing and other related fields, and provide a new idea for the future research in the field of structural color rendering.

KEY WORDS: polydopamine; structural colors; low-angle dependence

在自然界中, 人类看到的颜色分为 2 种, 一种是由化学材料中色素分子对入射光的选择性吸收得到的颜色, 叫做色素色, 如颜料和染料; 另一种是由微观结构与光进行干涉、衍射或者散射等相互作用产生

收稿日期: 2019-08-01

基金项目: 天津市大学生创新创业训练计划 (201910057111); 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1806A202)

作者简介: 王淑珍 (1993—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻非晶光子晶体呈色功能材料及印刷应用。

通信作者: 陈永利 (1978—), 男, 天津科技大学教授、硕导, 主要研究方向为颜色科学与光色变功能材料及影像复制技术。

的颜色,叫做结构色,如孔雀的羽毛、蝴蝶的翅膀等。由于后者是由材料的物理变化引起的,因此具有不易褪色、稳定、绿色环保等优势。鉴于结构色特有的与传统颜色不同的优良性能,研究人员仿照生物体独特的微观结构,来制备能够应用于不同领域的人造结构色材料^[1-2]。结构色又可分为虹彩色和非虹彩色^[3-5]。虹彩结构色与观察角度有关,颜色随观察角度的变化有明显改变,一般来说,是由自然界或人造光子晶体中中程有序排列的胶体晶体产生的^[6-7];非虹彩结构色是由短程有序的非晶态胶体纳米颗粒与光相互作用而产生的,其颜色不会随着观察角度的变化而变化,具有低角度依赖性,这种与角度无关的颜色具有良好的视觉感受性^[8-11]。综上所述,具有非虹彩结构色的显色材料可应用于各种领域,包括特殊功能材料、显示装潢、军工、印刷颜料、智能包装、传感器和光学设备等。

目前,人工制备的结构色多采用二氧化硅颗粒或聚合物颗粒,如聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯颗粒,通常用于制作结构彩色材料。由于非相干散射光的干扰,这些材料制备的呈色材料颜色相对较弱^[11-15]。为了解决这一问题,研究人员在晶体材料里添加了黑色材料。由于黑色材料对非相干散射光有一定的吸收作用,使得胶体颗粒组装而成的结构颜色变得明亮、色彩鲜艳^[11,16-18],因此研究者们一般会添加炭黑^[10,12,17-19]、石墨烯纳米片^[20-22]、墨鱼汁^[23]、聚吡咯烷酮^[24]等黑色物质,其中炭黑虽使用较多,但炭黑的粒径相对较小,在组装过程中容易发生团聚使得最终的结构色薄膜呈色不均匀,进而影响呈色效果。

文中将介绍另一种黑色物质,聚多巴胺(PDA)。聚多巴胺是一种类似天然的黑色素材料,具有类似于贻贝中黏附蛋白的较强粘附性,还有大量的“活性”官能团,可以与其他材料结合使得表面进一步功能化;更重要的是,其广泛的光吸收特性使得晶体粒子产生更加鲜明的颜色,提高了颜色可视性,且还可吸收紫外光线^[25-26]。综上,将聚多巴胺与其他晶体粒子结合能够提高结构色彩的饱和度,还可使结构色材料具有聚多巴胺的表面功能化特性,这些性能的提升对其在显示、防伪、印刷材料、智能包装以及颜色传感器等领域的应用具有非常大的实用价值。

1 聚多巴胺概述

1.1 聚多巴胺的反应机理

聚多巴胺是自然界中天然存在的黑色素组成单元,也是海洋贻贝黏附蛋白交联过程中的关键成分^[27]。贻贝可通过足腺分泌出粘附性极强的蛋白,这种物质可在海水等潮湿环境下牢固地黏附在各种材

料表面^[28]。受贻贝蛋白的启发,经过研究发现,聚多巴胺(PDA)具有类似于贻贝黏附蛋白的结构和超强的粘附性能,其是由多巴胺(DA)在碱性溶液中氧化自聚合生成的黑色、具有粘附性能的材料,能在多种基材表面进行牢固粘附^[29]。

由于PDA的反应过程比较复杂,其反应机理目前还尚不完全明确。有学者推测现阶段关于PDA的形成机理主要有2种:单纯的氧化聚合,即DA先被氧化成多巴胺醌,再经氧化聚合反应生成PDA;反歧化交联反应,即DA首先被氧化成多巴胺醌,然后与剩余DA分子发生反歧化反应生成半醌自由基,最后交联生成PDA^[27-30]。

根据实验和推测,研究者们认为物理与化学共同作用的形成机制较合理。首先,上述不同PDA形成过程和机理的第1步反应均为DA氧化成多巴胺醌,这是目前公认的。其次,根据PDA在反应过程中的颜色变化(短时间为黄色,长时间为黑色),可推测出DA发生了化学交联并与黑色素的形成路径类似。最后,PDA将在溶液表面形成氧化膜,阻碍氧气的进入,因此溶液中可能有部分未聚合的DA分子,为物理自组装过程提供了可能。最终形成的PDA含有大量的羟基和氨基官能团,为改性后的表面提供了二次反应(迈克尔加成反应或席夫碱反应)所需的活性基团^[30-31]。

1.2 聚多巴胺的分离与提纯

聚多巴胺纳米粒子的制备多采用氧化聚合法,根据氧化聚合条件不同,如DA浓度、PH值以及反应时间可制备粒径不同的聚多巴胺纳米粒子的混合液,如果想要得到较纯的聚多巴胺纳米粒子,需要对混合溶液进一步提纯分离。

目前分离、提纯聚多巴胺纳米粒子最常用的方法是超速离心法,这种方法对设备的要求很高,且效率低、耗时,且还会使聚多巴胺纳米粒子形成团聚,最后还需超声处理才能将其分散,因此这种方法在PDA分离、提纯过程中并不是最佳方法。王贺等^[27,38]发明了一种高效提纯PDA的方法,即使用丙酮、四氢呋喃或二氧六环等有机溶剂沉降提纯PDA。具体方法为首先取一定体积的有机溶剂与PDA溶液搅拌混合;然后静置一段时间,待混合溶液出现明显的分层现象时,可将上清液倒掉;最后便可得到提纯后的PDA沉淀物。这种方法简单高效、成本低、产率高,可用于大批量提纯聚多巴胺纳米粒子。

1.3 聚多巴胺的性能

由于聚多巴胺的化学成分和结构与天然真黑色素近似,因此其通常被认为是在自然界的启发和影响下制备的聚合物材料。鉴于聚多巴胺固有的粘附性

能,其在近年来一直受到广泛关注。此外,聚多巴胺不只限于粘附性,还具有优良的光学性质、生物相容性以及还原性等多种性能。

粘附性是聚多巴胺最显著的性能之一。聚多巴胺之所以能粘附在多种不同材质的基材上,是因为其结构中的邻苯二酚基团发挥了重要作用^[27-29],虽然有一定的发现,但其明确的作用机理目前仍在研究探索。根据聚多巴胺粘附基材的不同性质,粘附作用可分为共价作用和非共价作用。共价键的结合适用于表面含有氨基基团或硫醇基团的基材,能在碱性条件下发生迈克尔加成反应或席夫碱反应。非共价键主要体现在聚多巴胺与基材相互作用时,形成的金属配位或螯合、 π - π 堆积、氢键等化学键上^[28-31]。

研究发现,聚多巴胺有着与天然真黑色素类似的性质,具有宽频带的 UV-vis 吸收能力,可以保护人体免受紫外线辐射,具有一定的紫外吸收性能^[32-34]。这种性质可广泛应用于印刷颜料、化妆品以及纺织等领域,在一定程度上可起到保护皮肤和眼睛的作用。

目前,聚多巴胺多用于生物医学研究,由于其可以作为人体内黑色素的主要成分,可分布在人体内而不会对人体造成伤害,具有很好的生物相容性。Xu 等^[35]研制了一种基于聚多巴胺金纳米粒子(PDA-Au NPs)和外切酶 I (Exo I)的高灵敏度双信号适配体传感器,用于马拉硫磷的检测,与传统的传感元件相比,适配体具有亲和力高、特异性强、稳定性强、易修饰等优点。Black 等^[36]将 Au@PDA 纳米棒作为光热治疗剂取得了很好的体外治疗效果,并证明了聚多巴胺良好的生物相容性和低毒性。

聚多巴胺还具有还原性,使其不仅可以作为金属还原剂,还可作为氧化石墨烯(GO)的还原剂。Guo 等^[37]不仅利用 PDA 对金属离子进行了还原,还在经 PDA 功能化还原的氧化石墨烯(RGO)表面进一步引入高密度、分散性好的纳米粒子(纳米金、纳米银、TiO₂、Fe₃O₄),这主要与聚多巴胺结构中的氨基、羧基、酚羟基等基团有关。总之,利用聚多巴胺的氧化还原性与金属离子的螯合来制备的有机-无机杂化材料具有良好的应用价值。

综上,聚多巴胺具有粘附性、生物相容性、抗紫外性能等优良性能。此外,聚多巴胺还可以利用其“黑色”的外观特征,吸收一定波长的非相干散射光,这有利于改善结构色材料的光学性能,可使其在结构显色等相关领域发挥出更大的实际效应。

2 聚多巴胺在结构色材料上的修饰作用

黑色素在自然界能够以不同形式存在,既有天然产物(生物聚合物),又有合成产物。许多鸟类的羽

毛和毛皮中有微小黑色素包,与内部微小的髓角蛋白结合成固体结构的亚微米粒子时会产生结构色,这就是鸟类羽毛显示鲜艳多彩颜色的原因^[17,33-34]。目前,科学家们已制备出了人工合成黑色素的纳米颗粒,以模拟鸟类羽毛中的天然结构。

天然黑色素是来源于酪氨酸或者多巴(DOPA)的色素衍生物,多巴胺(DA)作为 DOPA 的衍生物亦有同样的性质^[39,48]。聚多巴胺(PDA)是一种常见的由多巴胺自氧化合成的真黑色素聚合物材料^[29]。目前推测,由于聚多巴胺具有儿茶酚基团,使其对大多数底物都有很强的吸附能力,因此,现在多应用于各种底物的改性,以及通过简单的化学反应来制备功能材料^[40]。

近年来,人们对基于胶体粒子自组装的结构彩色材料越来越感兴趣,胶体粒子具有独特的光学特性,通过单分散粒子自组装形成的胶体晶体是一类有前景的结构色材料。聚多巴胺既可作为结构色材料的组成部分,又可作为光散射吸收剂,因此,这种在纳米胶体粒子中添加黑色素的方法不仅可以通过薄膜干涉或散射来产生结构色,还可通过光吸收来提高颜色饱和度,改善结构着色系统^[34]。以下主要从 PDA 修饰无机物或聚合物、功能化应用等 2 个方面分析、总结其在结构色领域的应用情况。

2.1 聚多巴胺修饰纳米粒子

聚多巴胺修饰纳米粒子基础单元,主要是在纳米粒子表面包覆一层聚多巴胺形成的核壳包被结构。聚多巴胺包覆在纳米颗粒表面,既可以通过包覆厚度调节整个核壳纳米颗粒的大小,进而根据颗粒粒径调节结构色的色相;又可吸收部分非相干散射光,提高结构色薄膜的饱和度^[41]。同时,聚多巴胺包覆厚度可以打破原有基础单元纳米粒子的周期性排列,形成非晶阵列,最终显示出的结构色具有非虹彩效应、低角度依赖性,这种特性的结构色不会随观察角度的变化发生变化,更加符合人们的视觉要求。

Yi 等^[42]采用热辅助自组装的方法,将聚多巴胺包覆的聚苯乙烯核壳纳米颗粒(PS@PDA NPs)与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)共组装成无裂纹、颜色对比度较强、低角度依赖性的非晶态结构。实验结果表明,PDA 与 APTES 之间的席夫碱反应或迈克尔加成的共价键成功地抵消了乳胶在干燥过程中收缩引起的拉应力,进而形成了无裂纹的晶体结构。此外,由于 PDA 的吸光特性和非晶态阵列,这些无裂纹非晶光子晶体奇迹般地显示出高可视性和低角度依赖的结构颜色。这种简便、低成本、环保的无裂纹非晶态光子晶体的制备方法可应用于多种胶体球体系中,有望促进晶体材料的应用前景。

Ayaka 等^[43]通过调节聚苯乙烯(PSt)核粒直径

和 PDA 壳厚控制核壳颗粒的大小;通过控制 PDA 壳层的厚度,调节胶体颗粒的黑度和折射率;通过调整核壳颗粒的表面粗糙度控制颗粒的排列方式。该方法仅使用一种组分就能同时产生虹彩和非虹彩 2 种结构颜色,且由添加 PDA 前的偏白色变为添加之后的亮彩色。这种利用含有 PDA 壳层核-壳粒子简单而新颖的方法可应用于自然界结构颜色的基础研究及实际应用。

Liu 等^[44]提出了一种利用聚多巴胺包覆二氧化硅纳米颗粒(PDA@SiO₂)自组装制备非虹彩结构色材料的新方法。结果表明,在二氧化硅纳米颗粒上包覆 PDA 可吸收非相干光散射,提高非虹彩结构颜色的可见性。此外,由于 PDA 的宽频带吸收,使得 PDA@SiO₂ 阵列的结构颜色较亮,且可以根据 PDA@SiO₂ 的大小、PDA 浓度和排列方式进行调整。

Kohri 等^[45]采用薄膜乳液与加热相结合的方法,利用不同粒径大小的聚(苯乙烯-二乙烯基苯)@聚多巴胺(P(St-DVB)@PDA)核壳粒子制备了三维结构彩色球,还成功地通过微流体乳化和溶剂扩散合成了具有柔性的结构彩色纤维。实验结果表明,由于 PDA 粒子进行了非晶态组装,并有效地充当了光散射吸收器,因此每种尺寸的核壳粒子均呈现出一种非虹彩色,得到的球状、纤维状三维胶体材料呈现出与角度无关的结构颜色。结构彩球和纤维将被用于制备颜料、显示器、传感器和光扩散器,这些发现为开发应用各种三维胶体结构着色的无染料技术提供了新思路。

分析可知,PDA 可以通过其单体浓度、反应时间和碱性环境来调控粒径大小和粘附厚度,可作为黑色素添加到聚合物材料里,提高纳米粒子组装后结构色的饱和度。这种新型的基于 PDA 的材料在制备胶体光子材料方面具有广阔的应用前景。

2.2 聚多巴胺的功能化应用

由于聚多巴胺的多种优良性能,其既可以作为可吸收非相干散射光的黑色材料来修饰晶体材料,也可以单独作为非晶材料来制备结构色。Kohri 等^[49]提出了一种利用聚多巴胺(PDA)黑色颗粒制备非虹彩结构彩色材料的新方法。由于 PDA 具有 2 种制备结构色的仿生特性,即黑色素颗粒和非晶态结构,因此,只由 PDA 黑色颗粒组成,并通过调节其添加量和浓度单独作为非晶材料,不再使用其他添加剂,也可制备出明亮的非虹彩结构颜色材料。

一般来说,结构颜色来源于薄膜干涉,薄膜干涉主要由薄膜的厚度和折射率决定。鉴于 PDA 涂层易在空气中易被氧化,有 2 个原因可能会导致没有结构颜色。一方面,PDA 涂层不均匀,基体表面有较大的颗粒,导致漫反射大于光滑表面,这将大大削弱薄

膜涂层顶部和底部表面反射光的干涉。另一方面,PDA 涂层的折射率与大多数聚合物一样都比较低。对于这种低折射率涂层,产生结构颜色的必要条件是其折射率或厚度的增加^[32]。Zhang 等^[32]研究发现 CuSO₄/H₂O₂ 触发的 PDA 涂层具有很高的均匀性,涂层中残留的铜离子作为添加剂来提高了折射率。在此基础上,提出了一种以 CuSO₄/H₂O₂ 为触发剂,通过液相沉积的方法制备不同结构颜色 PDA 涂层的新方法。实验结果表明,随着涂层厚度的增加,CuSO₄/H₂O₂ 引发的 PDA 涂层呈现出黄色、紫色、蓝色和浅绿色。这些结构颜色具有高颜色可视性和低角度依赖性,且利用掩模辅助光刻技术,可方便地实现大型结构彩色图案的制作。此外,由于 PDA 与聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)间存在较强的相互作用,因此使得 PDA 与 PNIPAM 的共沉积有利于制备温度响应的结构颜色。当温度超过 PNIPAM 的低临界溶液温度(LCST)时,PDA/PNIPAM 涂层的颜色明显由紫色变为黄色,其原因是 PNIPAM 链在 LCST 以上发生一定程度的坍塌,导致 PDA/PNIPAM 涂层厚度下降。研究人员通过 PDA 和刺激性相应聚合物的共沉积设计了刺激性响应或防伪结构色材料,为未来的研究工作提供了新颖的探究思路和方法。

基于聚多巴胺的一些优良特性,利用其特有官能团与一些具有温度、湿度以及 PH 刺激响应的材料相结合,制备出了功能性的结构色材料,对印刷颜料、智能包装、颜色传感器等领域均会有一定的参考价值,对自然界结构颜色的基础研究具有重要意义^[46-51]。与传统通过化学成分来提供不同的色素色的颜料或染料相比,结构色材料是通过调节微观结构,并与可见光相互作用之后显示出不同颜色的,其具有耗能低、节约资源和绿色环保等优势,不仅为未来材料设计提供了更加灵活的思路,也拓宽了结构色材料的应用范围。

3 结语

聚多巴胺独特的分子结构赋予了其较强的粘附性能、光吸收特性及良好的生物相容性等优点,将其与晶体材料结合可以使得结构色材料在颜色可视性、角度依赖性以及低毒性等性能上有很程度的改善。目前仍存在一些尚待解决的问题,如将聚多巴胺运用于结构色材料时,还未能完全精准调控;将其运用于结构色材料并加以批量化生产还需进一步研究;聚多巴胺虽具有丰富的官能团,但其反应过程复杂多样,其自聚合的机理和分子结构还有待研究论证;通过聚多巴胺某些独特的官能团将其与其他晶体材料特有的官能团结合,提高结构色材料的表面功能化作用,也是需要探索的一个方面。未来聚多巴胺在结构色材

料上的应用及研究将会不断深入,进而能够为相关领域的科研提供一定的理论基础和新的设计思路。

参考文献:

- [1] KOHRI M, NANNICHI Y, TANIGUCHI T, et al. Biomimetic Non-iridescent Structural Color Materials from Polydopamine Black Particles That Mimic Melanin Granules[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(4): 720—724.
- [2] TESHIMA M, SEKI T, KAWANO R, et al. Preparation of Structurally Colored, Monodisperse Spherical Assemblies Composed of Black and White Colloidal Particles Using a Micro-flow-focusing Device[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(4): 769—777.
- [3] LIU C, LONG Y, YANG B, et al. Facile Fabrication of Micro-grooves Based Photonic Crystals towards Anisotropic Angle-independent Structural Colors and Polarized Multiple Reflections[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(13): 938—942.
- [4] 曾琦, 李青松, 袁伟, 等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. *材料导报*, 2017, 31(1): 43—55.
ZENG Qi, LI Qing-song, YUAN Wei, et al. Color Mechanism and Application of Amorphous Disordered Photonic Crystal Structure[J]. *Material Guide*, 2017, 31(1): 43—55.
- [5] TOPÇU G, GÜNER T, DEMIR M M. Non-iridescent Structural Colors from Uniform-sized SiO₂ Colloids[J]. *Photonics and Nanostructures-fundamentals and Applications*, 2018, 29: 22—29.
- [6] ARSENAUL T, ANDRÉ C, PUZZO D P, et al. Photonic-crystal Full-colour Displays[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(8): 468—472.
- [7] LI Y, ZHOU L, LIU G, et al. Study on the Fabrication of Composite Photonic Crystals with High Structural Stability by Co-sedimentation Self-assembly on Fabric Substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 145—153.
- [8] YIN H, DONG B, LIU X, et al. Amorphous Diamond-structured Photonic Crystal in the Feather Barbs of the Scarlet Macaw[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(27): 10798—10801.
- [9] DONG B, LIU X, ZHAN T, et al. Structural Coloration and Photonic Pseudogap in Natural Random Close-packing Photonic Structures[J]. *Optics Express*, 2010, 18(14): 14430—14438.
- [10] DUFRESNE E R, NOH H, SARANATHAN V, et al. Self-assembly of Amorphous Biophotonic Nanostructures by Phase Separation[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(9): 1792—1795.
- [11] YOSHIOKA S, TAKEOKA A Y. Production of Colourful Pigments Using Amorphous Arrays of Silica Particles[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 2209—2215.
- [12] LI Q, ZHANG Y, SHI L, et al. Additive Mixing and Conformal Coating of Noniridescent Structural Colors with Robust Mechanical Properties Fabricated by Atomization Deposition[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3095—3102.
- [13] JOSEPHSON D P, MILLER M, STEIN A. Inverse Opal SiO₂, Photonic Crystals as Structurally-colored Pigments with Additive Primary Colors[J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(3/4): 655—662.
- [14] KAWAMURA A, KOHRI M, YOSHIOKA S, et al. Structural Color Tuning: Mixing Melanin-like Particles with Different Diameters to Create Neutral Colors[J]. *Langmuir*, 2017, 33(15): 3824—3830.
- [15] WANG Z, ZHANG J, XIE J, et al. Bioinspired Water-vapor-responsive Organic/Inorganic Hybrid One-dimensional Photonic Crystals with Tunable Full-color Stop Band[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(21): 3784—3790.
- [16] WANG Z, ZHANG J, XIE J, et al. Polymer Bragg Stack as Color Tunable Photonic Paper[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(16): 7887—7893.
- [17] WANG F, ZHANG X, YING L, et al. Fabrication and Characterization of Structurally Colored Pigments Based on Carbon Modified ZnS Nanospheres[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(15): 3321—3327.
- [18] ZHOU J, HAN P, LIU M, et al. Self-healable Organogel Nanocomposite with Angle-independent Structural Colors[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(35): 10462—10466.
- [19] WANG F, ZHANG X, ZHANG L, et al. Rapid Fabrication of Angle-independent Structurally Colored Films with a Superhydrophobic Property[J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 130: 202—208.
- [20] SONG L J, CHEN X F, XIE Y H, et al. Non-iridescent, Crack-free, Conductive Structural Colors Enhanced by Flexible Nanosheets of Reduced Graphene Oxide[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 164: 222—226.
- [21] ZHANG Y X, HAN P, ZHOU H Y, et al. Highly Brilliant Noniridescent Structural Colors Enabled by Graphene Nanosheets Containing Graphene Quantum Dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(29): 1802585.
- [22] 张斌, 侯成义, 汪浩鹏, 等. 石墨烯修饰的柔性多彩电热致变色薄膜的制备及性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(11): 1232—1236.
ZHANG Bin, HOU Cheng-yi, WANG Hao-peng, et al. Preparation and Performance of Reduced Graphene Oxide Functionalized Flexible and Multicolor Electrothermal Chromatic Films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(11): 1232—1236.
- [23] ZHANG Y, DONG B, CHEN A, et al. Using Cuttlefish Ink as an Additive to Produce Non-iridescent Structural Colors of High Color Visibility[J]. *Advanced Mate-*

- rials, 2015, 27(32): 4719—4724.
- [24] CUI Y, WANG F, ZHU J F, et al. Preparation of Large-scale and Angle-independent Structural Colors by Additive of Black Polypyrrole[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 531: 609—617.
- [25] LIU P M, SHENG T, XIE Z Y, et al. Robust, Highly Visible, and Facile Bioconjugation Colloidal Crystal Beads for Bioassay[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29378—29384.
- [26] DHINOJWALA A, XIAO M, HU Z, et al. Bioinspired Bright Noniridescent Photonic Melanin Supraballs[J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1701151.
- [27] 王贺. 功能化聚多巴胺复合纳米粒子的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 6—15.
WANG He. Facile Preparation of Functional Polydopamine Nanoparticles and Their Properties[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018: 6—15.
- [28] PODSIADLO P, LIU Z, PATERSON D, et al. Fusion of Seashell Nacre and Marine Bioadhesive Analogs: High-strength Nanocomposite by Layer-by-layer Assembly of Clay and L-3,4-dihydroxyphenylalanine Polymer[J]. *Advanced Materials*, 2010, 19(7): 949—955.
- [29] 赵晨旭, 谢银红, 廖芝建, 等. 聚多巴胺对材料表面功能化的研究及应用进展[J]. *高分子通报*, 2015(12): 28—37.
ZHAO Chen-xu, XIE Yin-hong, LIAO Zhi-jian, et al. The Research and Application Progress of Polydopamine on the Material Surface Functionalization[J]. *Polymer Bulletin*, 2015(12): 28—37.
- [30] 刘宗光, 屈树新, 翁杰. 聚多巴胺在生物材料表面改性中的应用[J]. *化学进展*, 2015, 27(2/3): 212—219.
LIU Zong-guang, QU Shu-xin, WENG Jie. Application of Polydopamine in Surface Modification of Biomaterials[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(2/3): 212—219.
- [31] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426—430.
- [32] ZHANG C, WU B H, DU Y, et al. Mussel-inspired Polydopamine Coatings for Large-scale and Angle-independent Structural Colors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, 5(16): 3898—3902.
- [33] XIAO M, LI Y, ALLEN M, et al. Bio-inspired Structural Colors Produced via Self-assembly of Synthetic Melanin Nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5454—5460.
- [34] XIAO M, LI Y, ZHAO J, et al. Stimuli-responsive Structurally Colored Films from Bioinspired Synthetic Melanin Nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15): 5516—5521.
- [35] XU G, HOU J, ZHAO Y, et al. Dual-signal Aptamer Sensor Based on Polydopamine-gold Nanoparticles and Exonuclease I for Ultrasensitive Malathion Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 287: 428—436.
- [36] BLACK K C, YI J, RIVER A, et al. Polydopamine-enabled Surface Functionalization of Gold Nanorods for Cancer Cell-targeted Imaging and Photothermal Therapy[J]. *Nanomedicine*, 2013, 8(1): 17—28.
- [37] GUO L, LIU Q, LI G, et al. A Mussel-inspired Polydopamine Coating as a Versatile Platform for the In Situ Synthesis of Graphene-based Nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(19): 5864—5867.
- [38] 王贺, 罗静, 李小杰, 等. 沉淀法高效制备聚多巴胺纳米粒子[J]. *应用化学*, 2019, 36(2): 155—160.
WANG He, LUO Jing, LI Xiao-jie, et al. Efficient Preparation of Polydopamine Nanoparticles by Precipitation[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(2): 155—160.
- [39] LIU Y, AI K, LU L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields[J]. *Chemical Review*, 2014, 114(9): 5057—5115.
- [40] OOKA A, GARRELL R. Surface-enhanced Raman Spectroscopy of Dopa-containing Peptides Related to Adhesive Protein of Marine Mussel, *Mytilus Edulis*[J]. *Biopolymers*, 2000, 57(2): 92—102.
- [41] MICHINARI K, SHIGEAKI Y, AYAKA K, et al. Bright Structural Color Films Independent of Background Prepared by the Dip-coating of Biomimetic Melanin-like Particles Having Polydopamine Shell Layers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 532: 564—569.
- [42] YI B, SHEN H F. Facile Fabrication of Crack-free Photonic Crystals with Enhanced Color Contrast and Low Angle Dependence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(32): 8194—8200.
- [43] AYAKA K, KOHRI M, MORIMOTO G, et al. Full-color Biomimetic Photonic Materials with Iridescent and Non-iridescent Structural Colors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33984.
- [44] LIU P, CHEN J, ZHANG Z, et al. Bio-inspired Robust Non-iridescent Structural Color with Self-adhesion Amorphous Colloidal Particle Arrays[J]. *Nanoscale*, 2017, 10(8): 3673—3679.
- [45] KOHRI M, YANAGIMOTO K, KAWAMURA A, et al. Polydopamine-based 3d Colloidal Photonic Materials: Structural Color Balls and Fibers from Melanin-like Particles with Polydopamine Shell Layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 10(9): 7640—7648.
- [46] ZHANG X, WANG F, WANG L, et al. Designing Composite Films of SiO₂/TiO₂/PDMS with Long Lasting Invariable Colors and Enhanced Mechanical Robustness[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 138: 182—189.
- [47] ZHANG Y X, HAN P, ZHOU H Y, et al. Highly Brilliant Noniridescent Structural Colors Enabled by Gra-

- phene Nanosheets Containing Graphene Quantum Dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(29): 1802585.
- [48] 易波. 基于聚多巴胺的结构色薄膜的制备与改性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 8—11.
- YI Bo. Preparation and Modifications of Structural Color Films Based on Polydopamine[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 8—11.
- [49] KOHRI M, NANNICHI Y, TANIGUCHI T, et al. Biomimetic Non-iridescent Structural Color Materials from Polydopamine Black Particles that Mimic Melanin Granules[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(4): 720—724.
- [50] SHANG S, ZHANG Q, WANG H, et al. Facile Fabrication of Magnetically Responsive PDMS Fiber for Camouflage[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 483: 11—16.
- [51] YUE Q, LI K, KONG F, et al. Analysis on the Light-extraction Efficiency of Gan-based Light-emitting Diodes with Deep-hole Amorphous Photonic Crystals Structures[J]. *Journal of Display Technology*, 2014, 10(12): 1070—1077.